

Special amylose for prodn. of biodegradable plastic film etc. - forms stable quasi-soln.s in hot water, which can be cast on a flat substrate with a doctor blade to produce film

Publication number: DE4013344

Publication date: 1990-10-31

Inventor: FRISCHE RAINER DR (DE); WOLLMANN KLAUS (DE); GROSS-LANNERT RENATE DR (DE); SCHNEIDER JUDITH (DE); BEST BERND (DE)

Applicant: BATTELLE INSTITUT E V (DE); EMS CHEMIE AG (CH)

Classification:

- **international:** C08B33/04; C08B30/20; C08J5/18; C08L3/00; C08L3/12; C08L3/18; C08B33/00; C08B30/00; C08J5/18; C08L3/00; (IPC1-7): C08L3/14

- **european:** C08B30/20; C08L3/12; C08L3/18

Application number: DE19904013344 19900426

Priority number(s): DE19904013344 19900426; DE19893914350 19890429

[Report a data error here](#)

Abstract of DE4013344

A special amylose (I) is claimed; (I) (a) is swellable but not soluble in cold water and (b) gives homogenous quasi-solns without forming a gel on heating and stirring at above 80 deg.C under atmos. pressure; on cooling to 50 deg.C this state persists for at least 5 mins. without formation or reversion, and the soln. can be applied at a concn. of 5-25% to a flat substrate by doctor blade, using a gap width of 700 microns. Compsns. (II) contain 60-97 (70-95, esp. 80-85) wt.% (I) and 3-40 5-30, esp. 15-20) wt.% plasticiser (III). (I) is obtd. from high-amylose corn starch or pea starch by single-step degradation and chemical modification using a 2% soln. of dichloroacetic acid (IV) in formamide. Pref. (I) is a hydroxyalkyl-amylose, with degree of substn. (DS) = 0.02-0.15, (0.05-0.1), partic. a hydroxyethyl- or hydroxypropyl-amylose; (III) is glycerol, di- or tri-ethylene glycol, sorbitol, PV-alcohol, a citric acid-oxide adduct or a mixt. thereof. USE/ADVANTAGE - Compsns. (II) are useful for the prodn. of moulded prods., esp. film and foil, by known thermal processes. Also claimed are (a) a process for the prodn. of film and foil by dissolving (I) in a mixt. of (III) and a suitable solvent (pref. water), filtering, casting the soln. on a substrate and removing the solvent, pref. by drying at 20-70 deg.C under reduced pressure and (b) moulded prods. mfd. from (I). The film is non-toxic, compatible with food, and readily biodegradable, and is therefore suitable for food packaging.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 4013344 A1

⑯ Aktenzeichen: P 40 13 344.3
⑯ Anmeldetag: 26. 4. 90
⑯ Offenlegungstag: 31. 10. 90

⑯ Int. Cl. 5:
C08L 3/14
// C08L 1/26,
C08K 5/05,
C08L 29/04,
C08J 5/18

DE 4013344 A1

⑯ Innere Priorität: ⑯ ⑯ ⑯
29.04.89 DE 39 14 350.3

⑯ Anmelder:
Battelle-Institut eV, 6000 Frankfurt, DE

⑯ Erfinder:

Frische, Rainer, Dr., 6000 Frankfurt, DE; Wollmann, Klaus, 6250 Limburg, DE; Groß-Lannert, Renate, Dr., 6057 Dietzenbach, DE; Schneider, Judith, 6238 Hofheim, DE; Best, Bernd, 6082 Mörfelden, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Spezialamylosen und ihre Verwendung zur Herstellung biologisch abbaubarer Kunststoffe

Die Erfindung betrifft Spezialamylosen zur Herstellung von biologisch abbaubaren, klaren, transparenten und flexiblen Kunststoffen, insbesondere Folien und Filmen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie
a) in kaltem Wasser quellbar aber nicht löslich sind;
b) beim Erhitzen unter Rühren oberhalb 80°C unter Atmosphärendruck ohne Bildung von Gelen homogene fließfähige Quasilösungen ergeben, wobei dieser Zustand beim Abkühlen auf eine Temperatur von 50°C ohne Gelbildung und Retrogradation mindestens 5 Minuten erhalten bleibt und die Lösung in einer Konzentration von 5-25% auf einer planen Unterlage bei einer Spaltbreite von 100-700 µm rakkfähig ist.

DE 4013344 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Spezialamylosen und ihre Verwendung zur Herstellung von biologisch abbaubaren, klaren, transparenten und flexiblen Kunststoffen.

5 Der Einsatz und die Nutzung nativer Grundstoffe und deren Verwertung zu technischen Produkten hat bisher nur eine geringe Bedeutung erlangt, obgleich diese Grundstoffe in ausreichender Menge und auch zu akzeptablen Preisen erhältlich sind. Besonders unter umweltpolitischen Gesichtspunkten ist jedoch zu erwarten, daß diese sogenannten nachwachsenden Rohstoffe in Zukunft eine zunehmende Bedeutung erlangen werden.

Einen in dieser Hinsicht besonders interessanten Rohstoff stellen die in ausreichenden Mengen erhältlichen 10 und aus den verschiedensten Quellen gewinnbaren Stärken dar. Die Stärke setzt sich aus den beiden Komponenten Amylose und Amylopektin zusammen. Beide Komponenten stellen Polymere dar, die aus einzelnen Glukoseeinheiten zusammengesetzt sind, wobei Kettenlänge und Molekulargewicht über einen weiten Bereich verteilt sind. Während Amylopektin jedoch eine verzweigtkettige Molekülstruktur aufweist, stellt Amylose ein langgestrecktes Kettenmolekül dar. Stärke bietet daher schon von ihrer Struktur her ideale Voraussetzungen, um als 15 Rohstoff für technische Produkte eingesetzt zu werden.

Die filmbildenden Eigenschaften der Amylose sind seit längerem bekannt. Ein wesentlicher Nachteil dieser aus Amylose hergestellten Filme besteht jedoch in deren Sprödigkeit und geringer Elastizität. Dementsprechend sind die bekannten Amylosefilme nur wenig stabil, was sich negativ in einer mangelnden Knitterfestigkeit und Reißfestigkeit bemerkbar macht. Weitere Nachteile sind die unzureichende Transparenz, die rauen Oberflächen 20 und der hohe Aufwand, der zur Herstellung solcher Filme betrieben werden muß.

Es wurde bereits versucht, diese Nachteile durch Zusatz von Weichmachern, z. B. von Glycerin, Sorbit oder, wie in der DE-PS 17 45 680 beschrieben, von Polyvinylalkohol zu beheben, dennoch ließen sich die Produkteigenschaften auf diese Weise nicht so zufriedenstellend verbessern, daß diese Verfahren eine größere technische Bedeutung erlangt hätten. Zudem muß nach dem Verfahren der DE-PS 17 45 680 die Amyloselösung heiß 25 auf eine beheizte Unterlage gegeben oder durch eine Düse in ein koagulierendes Bad, das Säure oder Salze zum Ausfällen des Amylosefilms enthält, gepreßt werden.

Zur Herstellung von Kunststoffen wird auch die Verwendung chemisch modifizierter Amylosen beschrieben. So beschreiben die GB-PS 965 349 und die US-PS 31 17 014 Zusammensetzungen, die Hydroxyalkylamylosen oder andere derivatisierte Amylosen enthalten und die zur thermoplastischen Verarbeitung geeignet sind. 30 Abgesehen davon, daß diese Zusammensetzungen lediglich zur Herstellung von Thermoplastfilmen gedacht sind, können jedoch auch die mit diesen Mischungen erhaltenen Filmeigenschaften bezüglich Transparenz und Handhabbarkeit noch keineswegs als ideal betrachtet werden. Daher haben auch diese Kunststoffe bisher in der Praxis keine Verwendung gefunden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Amylosen zur Verfügung zu stellen, mit deren Hilfe es möglich ist, auf einfache Weise in ihren Eigenschaften verbesserte klare, transparente und flexible Kunststoffe 35 und Formteile, insbesondere Folien und Filme zu erzeugen, die sich zudem vor allem durch ihre leichte biologische Abbaubarkeit auszeichnen, so daß ihre Beseitigung durch Kompostieren keine übermäßigen Schwierigkeiten und Probleme mehr verursacht.

Erfindungsgemäß wurde nunmehr gefunden, daß die Verwendung ganz bestimmter Amylosen sowohl bei der 40 Herstellung von Filmen und Folien in einem vereinfachten Gießverfahren als auch bei der Erzeugung thermoplastischer Formkörper zu Produkten mit gegenüber dem Stand der Technik außergewöhnlichen Eigenschaften führt, Eigenschaften, die bei Verwendung von herkömmlichen Amylosen nicht in gleicher Weise erzielt werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Spezialamylosen, die wie in Anspruch 1 beschrieben 45 gekennzeichnet sind. Ein weiterer Gegenstand ist ein vereinfachtes Gießverfahren zur Herstellung von Filmen und Folien auf Basis dieser Spezialamylosen.

Bei den erfindungsgemäßen Spezialamylosen handelt es sich um komplizierte Mischungen unterschiedlicher chemischer Stoffe, vorrangig polymerer Glykosiden wie Amylose und Amylopektin, die ein für Stärken und Amylosen außergewöhnliches Verhalten zeigen. Da diese Spezialamylosen als natürliche Polymere mit statistischer Kettenlängenverteilung und breitgestreutem Molekulargewicht einer eindeutigen analytischen Strukturaufklärung naturgemäß nicht zugänglich sind, werden im folgenden unter Spezialamylosen diejenigen aus Stärken erhältlichen Fraktionen von Amylose und Amylosederivaten verstanden, die durch das folgende Verhalten charakterisiert sind:

- 55 a) Sie sind in kaltem Wasser quellbar, aber nicht löslich;
- b) sie ergeben beim Erhitzen unter Röhren oberhalb 80°C und unter Atmosphärendruck homogene fließfähige, für Stärke typische Quasilösungen, bilden also keine Gele, die bezüglich der Fließfähigkeit inhomogen sind. Dieser Zustand bleibt beim Abkühlen der Lösung auf eine Temperatur von 50°C ohne Retrogradation mindestens 5 Minuten erhalten. In einer Konzentration von mindestens 5 bis 25 Gew.-% ist eine solche Lösung auf einer planen Unterlage bei einer Spaltbreite von 100 bis 700 µm rakelfähig.

Die erfindungsgemäßen Spezialamylosen können auf verschiedene Art und Weise und aus unterschiedlichen Quellen gewonnen werden. Erfindungsgemäß werden die Spezialamylosen aus High-Amylose-Maisstärken, d. h., Stärken mit einem Amylosegehalt oberhalb 65%, wie sie im Handel unter den Bezeichnungen Hylon VII (National Starch) oder Eurylon 7 (Roquette) erhältlich sind, oder aus High-Amylose-Erbsenstärken erhalten.

Bevorzugt werden die Spezialamylosen aus oben genannten Stärken nach einem neu entwickelten Verfahren durch Behandlung mit Formamidlösung, die eine geringe Menge an Dichloressigsäure enthält, gewonnen. Der enorme Vorteil dieses erfindungsgemäße Verfahrens liegt darin, daß sich die Stärke durch Behandlung mit

DE 40 13 344 A1

Formamid/Dichloressigsäure in einem Schritt sowohl aufschließen, als auch chemisch verändern läßt, d. h. nach Zerstörung der Konstruktion der Stärke wird insbesondere die Molekulargewichts- und Kettenlängenverteilung der Amylose durch Abbau verändert.

Erfnungsgemäß wird die Stärke in der 4- bis 6fachen Menge Formamidlösung, die 2 Gew.-% Dichloressigsäure enthält, gelöst. Die Lösungstemperatur hängt im wesentlichen von der Art der verwendeten Ausgangsstärke ab und liegt zwischen 130 und 180°C. Die Lösung wird zwischen 20 und 40 Minuten, vorzugsweise 30 Minuten lang, bei dieser Temperatur gehalten. Während dieser Zeit wird die Kornstärke aufgeschlossen und der Stärkeabbau beginnt.

Die Lösung wird anschließend während einer Zeit von 10 bis 20 Minuten langsam auf eine Temperatur zwischen 110 bis 130°C, vorzugsweise auf 120°C, abgekühlt, und nochmals zwischen 20 und 40 Minuten, vorzugsweise 30 Minuten, bei dieser Temperatur gehalten. Hierbei erfolgt der Abbau zu den Molekulargewichts- und Kettenlängenverteilungen, die die für die erfungsgemäßen Spezialamylosen charakteristischen Eigenschaften bewirken. Der Endpunkt der Reaktion zeigt sich in einer leichten Verfärbung der Reaktionslösung.

Der weitere Stärkeabbau wird dadurch abgestoppt, daß die heiße Reaktionslösung auf Eiswasser gegossen wird. Zur Ausfällung des Reaktionsproduktes wird der Mischung eine ausreichende Menge eines Fällungsmittels, beispielsweise Methanol oder Ethanol, zugesetzt. Das Produkt wird in üblicher Art und Weise, beispielsweise durch Absaugen, abgetrennt. Zur Aufreinigung wird das Produkt in Wasser suspendiert, mit Aceton versetzt und erneut abgesaugt. Dieser Vorgang wird mehrmals wiederholt. Das Produkt besitzt nach dem Trocknen einen Feuchtegehalt zwischen 5 und 15%.

Die auf diese Weise erzeugten Amylosemassen besitzen Eigenschaften, die sich nach den üblichen Aufschluß- und Abbauverfahren nicht erhalten lassen.

Als Spezialamylosen können erfungsgemäß auch bestimmte Hydroxyalkylderivate der Amylosen verwendet werden. Die Herstellung solcher Hydroxyalkylderivate erfolgte nach bekannten Methoden, beispielsweise durch Derivatisierung in alkalischer Lösung, Derivatisierung in wäßrig-alkalischer Suspension oder nach dem Verfahren der GB-PS 869 192. Die Versuchsbedingungen werden hierbei in einer dem Fachmann bekannten Art und Weise so gewählt, daß Hydroxyalkylamylosen mit einem Substitutionsgrad zwischen 0,02 und 0,15 erhalten werden. Bevorzugt wird ein Substitutionsgrad zwischen 0,05 und 0,1. Erfungsgemäß werden als Ausgangsmaterial zur Herstellung der gewünschten derivatisierten Amylosen wiederum die oben genannten High-Amylose-Stärken verwendet. Nach dem Verfahren der GB-PS 869 192 lassen sich die erfungsgemäßen Spezialamylosen unter Berücksichtigung der oben genannten Reaktionsparameter jedoch auch aus Kartoffelstärke gewinnen, wenn auch mit erheblich höherem Aufwand. Die Herstellung der erfungsgemäßen Spezialamylosen wird in den nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Bei der Verwendung zur Herstellung von Kunststoffen werden die Spezialamylosen in einer Mischung mit geeigneten Weichmachern eingesetzt. Zur Lösung der erfungsgemäßen Aufgabe geeignete Zusammensetzungen enthalten:

60 bis 97 Gew.-% Spezialamylose und
3 bis 40 Gew.-% eines Weichmachers.

Bevorzugt wird eine Zusammensetzung eingesetzt, die enthält:

70 bis 95 Gew.-% Spezialamylose und
5 bis 30 Gew.-% eines Weichmachers.

Besonders bevorzugt ist eine Zusammensetzung, die enthält:

80 bis 85 Gew.-% Spezialamylose und
15 bis 20 Gew.-% eines Weichmachers.

Als Weichmacher können die nach dem Stand der Technik bekannten Weichmacher, insbesondere mehrwertige Alkohole, eingesetzt werden. Bevorzugt eingesetzt werden Glycerin, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Sorbit, Polyvinylalkohol, Zitronensäureoxidaddukt oder Gemische dieser Weichmacher.

Die erfungsgemäßen Zusammensetzungen können sowohl zur thermoplastischen Ausformung von Formteilen als auch zur Ausformung von Folien und Filmen in Gießverfahren verwendet werden.

Die thermoplastische Ausformung von Formteilen unter Verwendung der erfungsgemäßen Zusammensetzungen erfolgt in an sich bekannter Weise ähnlich wie bei anderen Thermoplasten nach gängigen Kunststoffverarbeitungsverfahren, beispielsweise durch Spritzguß, Extrusion, Blasformverfahren sowie thermoplastischen Formverfahren zur Folienherstellung. Die auf diese Weise erhaltenen Formkörper sind stabil und flexibel und weisen eine ausgezeichnete Transparenz auf.

Die oben beschriebenen Zusammensetzungen können erfungsgemäß auch in einem neuen Verfahren zur Herstellung von Gießfolien verwendet werden, wobei diese Zusammensetzungen zunächst in einer ausreichenden Menge eines geeigneten Lösungsmittels gelöst und anschließend filtriert werden müssen. Zweckmäßig erfolgen Lösen und Filtern bei erhöhter Temperatur. Als Lösungsmittel eignen sich hierbei beispielsweise Alkohole, wäßriger Formaldehyd oder Dimethylsulfoxid. Bevorzugt wird jedoch als Lösungsmittel Wasser verwendet. Die Menge an Lösungsmittel wird zweckmäßig so gewählt, daß die Lösung einerseits noch gut handhabbar ist und andererseits die Entfernung des Lösungsmittels zur Ausbildung der Folien noch nicht aufwendig ist. Die Menge des Lösungsmittels wird daher in der Regel zwischen 70 und 100 Gew.-Teilen, bezogen

auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung aus Spezialamylose und Weichmacher, betragen.

Die Filtration der in der Mischung aus Lösungsmittel und Weichmacher gelösten Spezialamylose vor der Ausformung der Folie ist für die Herstellung der Amylosefilme und -folien in dem erfundungsgemäßen Gießverfahren außerordentlich bedeutsam, weil hierdurch offensichtlich alle Störstellen, Kristallite und Verunreinigungen von der Spezialamylose eliminiert werden, die anderenfalls eine Rekristallisation der Spezialamylose und damit eine Qualitätsverschlechterung der erzielten Folie oder des erzielten Filmes verursachen.

Die Ausbildung der Folie erfolgt nach der Filtration durch Ausgießen der zweckmäßig warmen Lösung auf eine Unterlage, und durch anschließende Entfernung des Lösungsmittels. Das Gießen der Folien erfolgt zweckmäßig auf planpolierten Materialien, beispielsweise auf Glasscheiben. Bevorzugt werden Polyesterfolien eingesetzt, weil sich auf diesen Materialien das Abziehen des Spezialamylosefilms besonders leicht durchführen lässt.

Der auf diese Weise gegossene Film wird zweckmäßig bei einer Temperatur von 20 bis 70°C getrocknet. Die Trockenoperation kann sowohl bei Normaldruck als auch bei verminderter Druck durchgeführt werden.

Mit Hilfe dieses Verfahrens werden Folien erhalten, die sich nach dem Trocknen gut von der Unterlage ablösen lassen und sich durch eine ausgezeichnete Klarheit und Lichtdurchlässigkeit auszeichnen. Die Folien sind bei normaler Luftfeuchte ohne Nachtrübung (Retrogradation) stabil, transparent, flexibel und knickfest und überstehen einen Biegewinkel von 180° ohne Falznahtbruch. Diese Eigenschaften werden über Monate beibehalten.

Die erfundungsgemäße Spezialamylose lässt sich in den beschriebenen Zusammensetzungen somit nicht nur nach den genannten üblichen Kunststoffherstellungsverfahren, sondern besonders einfach nach dem erfundungsgemäßen Gießverfahren zu Filmen und Folien verarbeiten. Die erfundungsgemäßen Erzeugnisse zeichnen sich sämtlich durch hinreichende Zugfestigkeit und Dehnbarkeit aus, wobei diese Eigenschaften auch bei über einen längeren Zeitraum gealterten Filmen oder Folien in gleichem Maß erhalten bleiben. Wie die nachfolgenden Ausführungsbeispiele zeigen, vermindert ein zunehmender Anteil des Weichmachers die Zugfestigkeit des Spezialamylosefilms, während der Dehnung deutlich erhöht wird.

Das Abbauverhalten, die Quellfähigkeit und die Alterungsbeständigkeit lassen sich durch den Feuchtigkeitsgehalt der Filme und Folien variieren. So tritt mit abnehmendem Feuchtigkeitsgehalt zunehmend Versprödung ein. Ebenso kann die Wasserlöslichkeit der Folien und Filme durch die Art des zugesetzten Weichmachers in bekannter Weise von wasserlöslich in kaltem Wasser über wasserlöslich in heißem Wasser bis lediglich langsam quellbar und schließlich wasserfest in kaltem Wasser eingestellt werden.

Die nach dem erfundungsgemäßen Gießverfahren herstellbaren Folien und Filme können in beliebigen Stärken hergestellt werden, wobei die gängige Filmdicke zwischen 20–100 µm beträgt. Die Filme sind mit Folienschreiber und Kugelschreiber beschriftbar und zeigen gegenüber Ölen und Fetten sowie gegenüber organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Ethanol, Ester und chlorierten Lösungsmitteln Beständigkeit.

Gegenüber den bekannten Formmassen auf der Basis gewöhnlicher Amyosen bzw. Amylosederivaten besitzen die unter Verwendung der erfundungsgemäßen Zusammensetzungen hergestellten Formteile eine wesentlich bessere Transparenz und Klarheit. Sie sind außerdem einschließlich der eingesetzten Weichmacher wesentlich besser biologisch abbaubar. Die hergestellten Filme und Folien zeichnen sich weiterhin durch ökotoxikologische Unbedenklichkeit, Lebensmittel-, Boden- und Hauptverträglichkeit aus, so daß sie problemlos für die Verpackung von Lebensmitteln verwendet werden können. Die Folien sind weiterhin lichtfest, anfärbar sowie verkleb- und versiegelbar und nicht hygroskopisch. Die erfundungsgemäßen Folien können als Alternativmaterial zu anderen herkömmlichen Kunststoffen, wie beispielsweise Polyvinylchlorid und Polypropylen eingesetzt werden.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert. Alle Prozentangaben beziehen sich jeweils auf die Gesamtmenge an Spezialamylose und Weichmacher.

Beispiel 1

Spezialamylose: 90,0 Gew.-%

Ethylenglykol: 9,1 Gew.-%

In einem Rundkolben wurden 83,5 g Wasser mit 1,5 g Ethylenglykol versetzt und auf 90°C erwärmt. Unter kräftigem Rühren wurden in diese Lösung 15 g Spezialamylose langsam eingetragen. Anschließend wurde 60 Minuten lang auf 100°C erhitzt. Die heiße Lösung wurde durch eine Fritte filtriert und aus dem noch ca. 50°C warmen Filtrat wurde auf einer ebenen Oberfläche ein Film gegossen, der bei einer Temperatur von 40 bis 70°C im Trockenschrank getrocknet wurde. Nach dem Trocknen wurde eine klar durchsichtige elastische Folie mit einer Stärke von 100 µm von der Oberfläche abgezogen.

Beispiel 2

Spezialamylose: 95,24 Gew.-%

Ethylenglykol: 4,76 Gew.-%

Nach der im vorstehenden Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise wurde aus einer Lösung aus 84,25 g Wasser, 0,75 g Ethylenglykol und 15 g Spezialamylose eine Gießfolie hergestellt.

Beispiel 3

Spezialamylose: 80 Gew.-%

DE 40 13 344 A1

Ethylen glykol: 20 Gew.-%

Nach der im vorstehenden Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise wurde aus einer Lösung aus 81,25 g Wasser 3,75 g Ethylen glykol und 15 g Spezialamylose eine Gießfolie hergestellt.

5

Beispiel 4

Spezialamylose: 95,24 Gew.-%

Triethylenglykol: 4,76 Gew.-%

Nach der im vorstehenden Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise wurde aus einer Lösung, bestehend aus 84,25 g Wasser, 0,75 g Triethylenglykol und 15 g Spezialamylose (Hydroxyethylamylose), eine Gießfolie hergestellt.

10

Beispiel 5

15

Spezialamylose: 90,9 Gew.-%

Polyvinylalkohol: 9,1 Gew.-%

Nach der in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise wurde aus einer Lösung aus 83,5 g Wasser, 1,5 g Polyvinylalkohol und 15 g Spezialamylose (Hydroxyethylamylose) eine Gießfolie hergestellt.

Beispiel 6

25

Spezialamylose: 66,7 Gew.-%

Ethylen glykol: 33,3 Gew.-%

Nach der in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise wurde aus einer Lösung aus 77,5 g Wasser, 7,5 g Ethylen glykol und 15 g Spezialamylose (Hydroxyethylamylose) eine Gießfolie hergestellt.

30

Beispiel 7

Spezialamylose: 90,9 Gew.-%

Triethylenglykol: 9,1 Gew.-%

35

Nach der in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise wurde aus einer Lösung aus 83,5 g Wasser, 1,5 g Triethylenglykol und 15 g Spezialamylose (Hydroxyethylamylose) eine Gießfolie hergestellt.

Beispiel 8

40

Spezialamylose: 90,9 Gew.-%

Glycerin: 9,1 Gew.-%

Herstellung einer Gießfolie nach Beispiel 1, unter Verwendung von 9,1 Gew.-% Glycerin als Weichmacher.

45

Beispiel 9

Spezialamylose: 83,4 Gew.-%

Glycerin: 16,6 Gew.-%

50

Herstellung einer Gießfolie nach Beispiel 1, unter Verwendung von 16,6 Gew.-% Glycerin als Weichmacher. Die Lösung wurde unter Anlegen von Vakuum filtriert.

Beispiel 10

55

Spezialamylose: 80 Gew.-%

Glycerin: 20 Gew.-%

60

Herstellung einer Gießfolie nach Beispiel 1, unter Verwendung von 20 Gew.-% Glycerin als Weichmacher. Die Lösung wurde unter Anlegen von Vakuum filtriert.

Die Eigenschaften der in den vorstehenden Beispielen sowie in den Vergleichsbeispielen erhaltenen Gießfolien sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

65

Tabelle

5	Weichmacher-Additiv	Lichttrans-missionsgrad (%)(nach DIN 67507)	24 Std. gealterte Spezialamylosefilme		24 Std. gealterte Spezialamylosefilme	
			Filmdicke (µm)	Zugfestigkeit (kg/cm ²)	Filmdicke (µm)	Dehnung (%)
10	4,76% Ethylenglykol	89,95	91,6	42,5	107,5	9,3
10	9,1% Ethylenglykol	84,93	95,0	45,3	112,5	11,7
10	20% Ethylenglykol	89,53	93,3	25,4	105,8	6,3
10	33,3% Ethylenglykol	89,10	100,0	6,3	105,0	50,0
10	4,76% Triethylenglykol	89,43	71,6	51,3	94,2	7,8
10	9,1% Triethylenglykol	87,50	56,0	38,2	73,0	7,8
15	9,1% Polyvinylalkohol	62,74	93,3	46,7	101,7	7,2
15	9,1% Glycerin	88,96	50,0	57,3	68,3	8,8
15	16,6% Glycerin	89,95	76,6	28,6	89,1	10,0
15	20% Glycerin	88,10	138,3	19,7	197,5	14,7

Beispiel 11

Gewinnung von Spezialamylose durch Behandlung mit Formamid/Dichloressigsäure

120 g High-Amylose-Maisstärke Hylon VII (Fa. National Starch) werden in 588 g Formamidlösung, die 12 g Dichloressigsäure enthält, unter Rühren bei 145–150°C (Innentemperatur) gelöst und 30 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wird auf 120°C (Innentemperatur) abgekühlt (Dauer: ca. 15 Minuten) und nochmals 30 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Danach wird die heiße Reaktionslösung auf ca. 300 ml Eiswasser gegossen. Zu dieser Mischung werden ca. 200 ml Ethanol zur Ausfällung des Produkts zugesetzt und das Produkt abgesaugt. Zur Reinigung wird der feste Rückstand in 1 Liter Wasser suspendiert und mit der gleichen Menge Aceton gefällt. Dieses Verfahren wird zweimal wiederholt. Nach dem Trocknen bei Raumtemperatur oder im Trockenschrank wird ein weißes voluminöses Pulver erhalten.
Ausbeute: 180 g Spezialamylose

Beispiel 12

Gewinnung von Spezialamylose durch Derivatisierung in alkalischer Lösung

48,6 g High-Amylose-Maisstärke Hylon VII oder Eurylon 7 werden mit 150 ml Wasser vermengt und in 1200 ml 1 n NaOH eingebracht. Zu dieser Lösung werden 13,2 g Ethylenoxid (verflüssigt) unter kräftigem Rühren langsam zugetropft, so daß die Innentemperatur 20°C nicht übersteigt und 8 h nachgerührt. Hierbei wird die Stärke in niedrig oxethylierte Stärke überführt. Die Reaktionslösung wird mit konzentrierter HCl neutralisiert, auf ein Volumen von 600 ml eingeeignet und 24 h gegen destilliertes Wasser dialysiert (Diaphragma: Visking Dialyse Tubing). Anschließend wird das Produkt mit Methanol gefällt und abgesaugt. Dabei werden störende Begleitstoffe wie insbesondere Salze und wasserlösliche Stärkebruchstücke entfernt. Zur Reinigung des Produkts wird in Aceton suspendiert, abgesaugt und getrocknet.
Ausbeute: 40 g Spezialamylose (Hydroxyethylamylose)

Beispiel 13

Gewinnung von Spezialamylose durch Oxyethylierung nach dem Verfahren der GB-PS 869 192

324 g Hylon VII werden in 1650 ml in NaOH portionsweise zugegeben und 2,5 Stunden gerührt. Danach werden 30 g Ethylenoxid (verflüssigt) langsam zugetropft und 2 1/4 Stunden nachgerührt. Anschließend wird mit konzentrierter Schwefelsäure neutralisiert. Die neutralisierte Stärkelösung wird zu einer Lösung von 700 g MgSO₄ × 7 H₂O in 2000 ml Wasser zugegeben und 20 Stunden gerührt. Die entstehenden Trübstoffe werden abgetrennt (Zentrifuge). Die Lösung wird mit weiteren 2 Liter MgSO₄-Lösung (700 g MgSO₄ auf 2 Liter) versetzt. Nach 24 Stunden hat sich ein weißer, flockiger Niederschlag gebildet. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit kaltem Wasser MgSO₄-frei gewaschen und getrocknet.
Ausbeute: 200 g Spezialamylose (Hydroxyethylamylose)

Beispiel 14

Gewinnung von Spezialamylose durch Derivatisierung in wäßrig-alkalischer Suspension

Zu einer Lösung aus 1200 ml Wasser, 13 g NaOH und 150 g Na₂SO₄ werden portionsweise 1000 g High-Amylose-Maisstärke Hylon VII oder Eurylon 7 oder High-Amylose-Erbsenstärke zugegeben und langsam 360 g Propylenoxid zugetropft. Anschließend wird unter kräftigem Rühren 8 h bei 40°C Innentemperatur gehalten. Danach wird mit 1 n H₂SO₄ neutralisiert und abgesaugt. Das Produkt wird in ca. 2 Liter Methanol suspendiert

DE 40 13 344 A1

und erneut abgesaugt. Dieser Vorgang wird zweimal wiederholt. Das isolierte Produkt wird an der Luft oder im Trockenschrank (40°C) getrocknet. Ausbeute: 1215 g Spezialamylose (Hydroxypropylamylose)

Beispiel 15

5

Herstellung von Thermoplastfolie

20 g der nach den Beispielen 11—14 erhaltenen Spezialamylose werden mit 4,45 g Ethylenglykol als Weichmacher im Knetwerk innig vermischt und bei 100°C , 10 t Preßdruck und 30 Minuten Preßzeit auf der Thermopresse zu einer dünnen, transparenten und elastischen Folie gepreßt.

10

Patentansprüche

1. Spezialamylose, dadurch gekennzeichnet, daß sie
 - a) in kaltem Wasser quellbar aber nicht löslich ist;
 - b) beim Erhitzen unter Röhren oberhalb 80°C unter Atmosphärendruck ohne Bildung von Gelen homogene fließfähige Quasilösungen ergibt, wobei dieser Zustand beim Abkühlen auf eine Temperatur von 50°C ohne Gelbildung und Retrogradation mindestens 5 Minuten erhalten bleibt und die Lösung in einer Konzentration von 5—25% auf einer planen Unterlage bei einer Spaltbreite von 100—700 μm rakkelfähig.
2. Spezialamylose nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Spezialamylose eine Hydroxyalkylamylose ist.
3. Spezialamylose nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Spezialamylose eine Hydroxyalkylamylose mit einem Substitutionsgrad von 0,02 bis 0,15, insbesondere von 0,05 bis 0,1 ist.
4. Spezialamylose nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Spezialamylose eine Hydroxyethylamylose oder eine Hydroxypropylamylose ist.
5. Zusammensetzungen enthaltend Spezialamylose nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von Kunststoffen, dadurch gekennzeichnet, daß sie
 - 60—97 Gew.-% Spezialamylose und
3—40 Gew.-% eines Weichmachers
 - enthalten.
 6. Zusammensetzungen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie
 - 70—95 Gew.-% Spezialamylose und
5—30 Gew.-% eines Weichmachers
 - enthalten.
 7. Zusammensetzungen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie
 - 80—85 Gew.-% Spezialamylose und
15—20 Gew.-% eines Weichmachers
 8. Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Weichmacher aus Glycerin, Diethylen glykol, Triethylen glykol, Sorbit, Polyvinylalkohol, Zitronensäureoxidaddukt oder Gemischen derselben ausgewählt ist.
 9. Verwendung der Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 5 bis 8 in Verfahren zur thermischen Herstellung von Formteilen, insbesondere von Filmen und Folien, in an sich bekannter Weise.
 10. Verfahren zur Herstellung von Amylosefilmen und -folien unter Verwendung der Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Spezialamylose, gegebenenfalls unter Erwärmern, in einer Mischung aus einem Weichmacher und einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, die erhaltene Lösung filtriert und die Folie durch Gießen der Lösung auf eine geeignete Unterlage und anschließendes Entfernen des Lösungsmittels erhalten wird.
 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der gegossene Film bei einer Temperatur von $20—70^{\circ}\text{C}$ getrocknet wird.
 12. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 10 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der gegossene Film unter verminderter Druck getrocknet wird.
 13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel Wasser ist.
 14. Formteile, dadurch gekennzeichnet, daß sie unter Verwendung von Spezialamylosen hergestellt wurden.
 15. Spezialamylose nach Anspruch 1, dadurch erhältlich, daß High-Amylose-Maisstärke oder High-Amylose-Erbssstärke durch Behandlung mit einer Formamidlösung, die 2% Dichloressigsäure enthält, in einem Schritt aufgeschlossen und chemisch verändert wird.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

— Leerseite —